

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 784.458

Procédé pour préparer des anhydrides.

Société DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER résidant en Allemagne.

Demandé le 17 novembre 1934, à 13<sup>h</sup> 34<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 29 avril 1935. — Publié le 22 juillet 1935.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 17 novembre 1933. — Déclaration du déposant.)

On sait que les anhydrides d'acides gras à poids moléculaire élevé, comme par exemple l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide oléique, etc., peuvent se préparer en chauffant à une température d'environ 150°C. l'acide libre avec plusieurs fois la quantité nécessaire d'anhydride acétique dans un tube hermétiquement fermé. Il y a lieu de supposer qu'on n'est pas parvenu à abaisser la température de réaction ni à réduire à moins de 2,75 fois l'excès d'acide acétique dans le cas de ces acides gras car on n'a jamais fait connaître les résultats auxquels ont abouti les essais entrepris dans ce sens. Contrairement à toute attente, on a pu établir, suivant l'invention, que la réaction avec des acides gras présentant un nombre d'atomes de carbone faible, particulièrement avec des acides gras relativement volatils, se déroule d'une manière si simple et facile que l'emploi d'un tube hermétiquement clos, c'est-à-dire d'un autoclave, destiné à élever la pression et la température, n'est pas plus nécessaire que l'emploi d'excès d'anhydride acétique. On peut obtenir de la façon la plus simple les anhydrides des acides propionique, butyrique, caproïque, etc. en portant à ébullition 2 molécules-grammes des acides avec environ 1 molécule-gramme d'anhydride acétique, auquel cas il sera

utile d'éliminer continuellement par distillation l'acide acétique qui se forme au cours de la réaction. Celle-ci se déroule avec une facilité si surprenante qu'on peut même l'effectuer en employant du vide, c'est-à-dire à des températures relativement très basses.

Dans le cas par exemple de l'acide propionique la réaction se déroule suivant l'équation :  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + 2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} = 2 \text{CH}_3\text{COOH} + (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$ .

Lorsqu'on emploie des quantités équivalentes on peut ainsi parvenir à une transformation d'un anhydride en un autre avec un rendement de 80 à 90 0/0. L'utilisation de l'anhydride acétique peut être rendue quantitative par l'emploi d'un excès minime de l'acide à traiter, par exemple d'acide propionique. L'emploi de cette réaction dans le domaine le plus étendu est favorisé par ce fait que l'acide acétique est toujours plus volatil que les autres acides dont on envisage la transformation et qu'il est donc toujours possible de l'éliminer par distillation de manière à rendre ainsi la transformation complète. Les fractions intermédiaires qui se produisent le cas échéant entre l'acide acétique et l'anhydride à préparer, et qui constituent par exemple des mélanges d'acide acétique avec un peu d'acides non transformés ou au contraire, dans le cas d'un

Prix du fascicule : 5 francs.

excès d'anhydride, des mélanges d'un peu d'acide acétique avec de l'anhydride acétique en excès, n'ont pas à être décomposées par une opération spéciale et peuvent au contraire être intégralement réutilisées en même temps que la charge suivante.

Il est naturellement nécessaire, pour utiliser convenablement l'anhydride présent, que l'acide mis en œuvre pour être transformé en anhydride soit autant que possible exempt d'eau, afin d'éviter des pertes par saponification de l'anhydride par l'eau.

Dans la plupart des cas la réaction n'a pas lieu d'être favorisée par des catalyseurs ; comme tels on envisagera surtout ceux qui présentent un caractère acide, tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, le chlorure de zinc, etc., le cas échéant rapportés sur des supports. Comme le montrent les exemples ci-après, elle se déroule déjà avec une rapidité suffisante aux températures d'ébullition sans l'adjonction de telles substances.

La facilité avec laquelle la réaction se déroule permet également d'effectuer celle-ci en continu, en introduisant pour cela un mélange d'anhydride acétique avec l'acide à transformer en anhydride de façon continue dans un récipient de réaction, de préférence une colonne distillatoire dont les divers étages contiendront suffisamment de liquide et en éliminant de façon continue par distillation l'acide acétique qui se forme au cours de la réaction, tandis que l'anhydride qu'il s'agit de préparer s'échappe à l'état liquide, le cas échéant en mélange avec les constituants employés en excès. Pour rendre l'opération complètement continue on peut brancher de suite une seconde colonne dans laquelle, en chassant par distillation les constituants de réaction en excès, comme par exemple un excès de l'acide à transformer en anhydride, qui assure l'utilisation intégrale de l'anhydride acétique, on épure le liquide suffisamment pour qu'à la sortie de cette seconde colonne on recueille de façon continue l'anhydride désiré à l'état fortement concentré.

Il n'est pas absolument nécessaire que la matière première pour la préparation des anhydrides soit constituée par les acides

libres correspondants. On peut également partir des esters et transformer tout d'abord par exemple du propionate d'éthyle, en le traitant de manière connue au moyen d'acide acétique, en acétate d'éthyle et acide propionique, transformation qu'on favorisera en éliminant par distillation l'éther acétique formé, et soumettre ensuite l'acide propionique à la transformation en anhydride en faisant agir sur lui de l'anhydride acétique. Comme en ce cas l'acide acétique nécessaire pour la transestérification est intégralement récupéré et peut être réintroduit dans la réaction, on obtient finalement pour l'ensemble de l'opération l'équation globale suivante :  $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{COCH}_2\text{CH}_3 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} = 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{COCH}_3 + (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$ .

*Exemple 1.* — Faire bouillir 567 parties en poids d'acide propionique contenant 70 environ 0,25 0/0 d'eau et 391 parties en poids d'anhydride acétique titrant 92 0/0 en employant une colonne munie d'un déphlegmateur. Dériver une partie des vapeurs du déphlegmateur et les condenser dans un refroidisseur. Ce condensat est de l'acide acétique glacial pur. Continuer l'opération jusqu'à ce que la température de passage soit supérieure au point d'ébullition de l'acide acétique glacial. Changer ensuite de récipient et recueillir une fraction intermédiaire qui contient, outre de l'acide acétique glacial, l'excès d'acide propionique mis en œuvre. C'est enfin l'anhydride propionique qui passe, sous forme d'un anhydride titrant 91,1 0/0. Par suite de pertes à la distillation le rendement en poids se trouve diminué de 3,9 0/0. Comme on obtient 421 parties d'anhydride propionique calculé à 100 0/0, le rendement en anhydride propionique à l'exclusion de la susdite perte quantitative atteint 97,7 0/0 du chiffre théorique.

*Exemple 2.* — Dans le même appareil on a préparé de l'anhydride butyrique en partant d'un acide butyrique renfermant 0,13 0/0 d'eau. On a effectué la distillation dans le vide. On a mis en œuvre 675 parties d'anhydride acétique titrant 92 0/0 et 1180 parties d'acide butyrique (soit un excès de 10 0/0). Les pertes par distillation jusqu'à l'obtention du produit pur ont été de 2,5 0/0. On a obtenu 834 parties d'acide acétique glacial,

y compris une fraction intermédiaire, qui se composait d'acide acétique glacial et d'acide butyrique, et 983 gr. d'anhydride butyrique titrant 89,8 0/0, c'est-à-dire 5 882,7 gr. d'anhydride butyrique absolu. A l'exclusion des pertes à la distillation le rendement en anhydride butyrique s'élève donc à 95,9 0/0.

*Exemple 3.* — Dans le même appareil on 10 a préparé de l'anhydride caproïque avec application de vide. On a mis en œuvre 675 parties d'anhydride acétique titrant 92 0/0 et 1575 parties d'acide caproïque renfermant 0,6 0/0 d'eau. La perte à la 15 distillation a été de 5,5 0/0. On a obtenu, calculé comme produit à 100 0/0, 1042 parties d'anhydride caproïque sous forme d'un produit titrant 78,7 0/0, c'est-à-dire, après exclusion de la perte à la distillation, un 20 rendement de 92,2 0/0 du chiffre théorique.

#### RÉSUMÉ.

1<sup>o</sup> Procédé pour préparer les anhydrides

d'acides organiques, en particulier des acides gras volatils, consistant à faire agir sur les acides gras de l'anhydride acétique, le cas 25 échéant tout en éliminant par distillation l'acide acétique formé au cours de la réaction.

2<sup>o</sup> On effectue l'opération en continu en employant des colonnes de réaction ou des dispositifs équivalents permettant l'élimi- 30 nation continue de l'acide acétique pendant l'opération.

3<sup>o</sup> Au lieu des acides libres on emploie comme matière première leurs esters, ces derniers fournissant ainsi, en outre des 35 anhydrides désirés, les esters de l'acide acétique.

Sté DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT vormals Roessler.

Par procuration :

BLÉTRY.